

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3902843 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 02 843.7  
㉔ Anmeldetag: 27. 1. 89  
㉕ Offenlegungstag: 2. 8. 90

㉙ Int. Cl. 5:  
**B01D 57/00**  
B 01 D 53/14  
B 01 D 53/34

DE 3902843 A1

㉙ Anmelder:

Herbst Umwelttechnik GmbH, 1000 Berlin, DE

㉚ Vertreter:

Pfenning, J., Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Meinig, K.,  
Dipl.-Phys.; Butenschön, A., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München; Bergmann, J.,  
Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanw., 1000 Berlin; Nöth, H.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

㉛ Erfinder:

Fechter, Leonhard, Dr., 1000 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉜ Verfahren zur Reinigung von Gasen

Es wird ein neues Verfahren zur Reinigung von mit Schadstoffen belasteten Gasen mittels einer die Schadstoffe absorbierenden, im Kreislauf geführten Absorptionsflüssigkeit beschrieben. Die Schadstoffe werden durch innigen Kontakt der Gase mit der Absorptionsflüssigkeit durch diese absorbiert, und die Absorptionsflüssigkeit wird anschließend durch Abscheidung der Schadstoffe regeneriert und erneut zur Absorption der in den Gasen enthaltenen Fremdstoffe verwendet. Die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Schadstoffe werden thermisch aufgeschlossen und hydriert und anschließend in einer Waschflüssigkeit absorbiert und neutralisiert. Hierdurch wird erreicht, daß die Schadstoffe innerhalb eines geschlossenen Prozesses in unschädliche Stoffe umgewandelt werden, so daß eine Zwischenlagerung und externe Entsorgung der Schadstoffe entfällt.

DE 3902843 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Mit Schadstoffen belastete Gase können mit flüssigen Absorptionsmitteln gereinigt werden. Hierzu sind Absorber in Form von Sprühtürmen oder Füllkörperkolonnen vorgesehen, durch die die Gase und die Absorptionsflüssigkeit im Gegenstrom hindurchgeführt und dadurch in innige Berührung miteinander gebracht werden. Dabei werden die Schadstoffe von den Gasen auf die Absorptionsflüssigkeit übertragen. Die von den Schadstoffen befreiten Gase und die mit den Schadstoffen beladene Absorptionsflüssigkeit werden getrennt aus dem Absorber herausgeführt, wobei die Gase in die Atmosphäre entlassen oder in geeigneter Weise genutzt und die Absorptionsflüssigkeit einer die Abscheidung der Schadstoffe bewirkenden Regenerierung unterworfen werden. Die regenerierte Absorptionsflüssigkeit wird wieder zum Absorber zurückgeführt.

Es müssen beispielsweise zur Verbrennung genutzte Deponiegase vor der Verbrennung von chlorierten oder fluorierten Kohlenwasserstoffen gereinigt werden, um eine Dioxinbildung zu verhindern. Diese Schadstoffe werden bisher nach der Abscheidung aus der Absorptionsflüssigkeit zwischengelagert und extern entsorgt. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und kostenintensiv und gewährleistet auch keine Sicherheit der vollständigen Schadstoffbeseitigung.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Reinigung von mit Schadstoffen belasteten Gasen mittels einer die Schadstoffe absorbierenden, im Kreislauf geführten Absorptionsflüssigkeit, bei dem die Schadstoffe durch innigen Kontakt der Gase mit der Absorptionsflüssigkeit durch diese absorbiert und die Absorptionsflüssigkeit anschließend durch Abscheidung der Schadstoffe regeneriert und erneut zur Absorption der in den Gasen enthaltenen Schadstoffe verwendet wird, anzugeben, das die Möglichkeit bietet, Schadstoffe in unmittelbarem Anschluß an die Abscheidung aus der Absorptionsflüssigkeit auf einfache Weise in unschädliche Stoffe umzuwandeln, so daß nur diesen Prozeß verlassen. Die vollständige Entsorgung der Schadstoffe soll somit sicher und auf einfache und kostengünstige Weise durchgeführt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Schadstoffe thermisch aufgeschlossen und hydriert und anschließend in einer Waschflüssigkeit absorbiert und neutralisiert werden. Die Absorptionsflüssigkeit besitzt vorzugsweise einen Siedepunkt von etwa 300°C, während die Schadstoffe üblicherweise einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen, so daß die Abscheidung der Schadstoffe im Vakuum ausschließlich durch trockene Erwärmung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 80 bis 100°C erfolgen kann, bei der die Schadstoffe durch Verdampfen aus der Adsorptionsflüssigkeit austreten. Schadstoffe mit einem hohen Siedepunkt werden mit der Adsorptionsflüssigkeit ausgeschleust und im Hydrierreaktor umgewandelt.

Das Verfahren ist vorteilhaft anwendbar auf die Reinigung von brennbaren Deponiegasen, die als Schadstoffe im wesentlichen fluorierte oder chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten. Beim thermischen Aufschlie-

ßen, das zweckmäßig bei etwa 900°C erfolgt, werden die Kohlenwasserstoffketten aufgebrochen und reagieren bei der Hydrierung mit zugeführtem Wasserstoff zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Methan, und zu gasförmigen Säuren wie Flußsäure und Salzsäure. Nach dem Waschen mit Wasser werden diese Säuren durch eine zugeführte Lauge neutralisiert, so daß schließlich das Wasser und darin gelöste Salze als Endprodukt abgeführt werden. Die beim Hydrieren entstandenen niedermolekularen Kohlenwasserstoffe können in das gereinigte Deponiegas zurückgeleitet und zusammen mit diesem verbrannt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Diese enthält eine schematische Darstellung einer Anlage zur Reinigung von Deponiegasen und zur anschließenden Entsorgung der abgeschiedenen Schadstoffe.

Die Anlage weist als wesentliche Bestandteile einen Absorber 1, in dem das Deponiegas durch physikalische Absorption mittels einer Absorptionsflüssigkeit gereinigt wird, einen Desorber 2, in dem die mit Schadstoffen beladene Absorptionsflüssigkeit regeneriert wird, einen Verdichter 3, in dem die aus der Absorptionsflüssigkeit ausgetriebenen Gase bzw. Dämpfe verdichtet werden, einen Hydrierreaktor 4, in dem die fluorierten und chlorierten Kohlenwasserstoffe, d.h. die Schadstoffe, chemisch umgewandelt werden, und einen Gaswäscher 5, in dem die im Hydrierreaktor 4 gebildeten Säuren in Wasser gelöst und durch eine Lauge neutralisiert werden, auf.

Die weiteren Bestandteile der Anlage werden im folgenden anhand von deren Funktionsbeschreibung erläutert.

Nach Durchströmen eines nicht gezeigten Gashauptventils gelangt das schadstoffbeladene Deponiegas über eine Leitung 6 in den Absorber 1. Innerhalb des Absorbers 1 durchströmt das Deponiegas zuerst den Bereich, in dem die Schadstoffe aus dem Gasstrom in die Absorptionsflüssigkeit übergehen. Zur Vergrößerung der Oberfläche und damit zur Verbesserung des erforderlichen Stoffüberganges ist dieser Bereich mit Füllkörperpackungen versehen. Bevor das gereinigte Deponiegas den Absorber 1 verläßt, durchströmt es einen sogenannten Demistor, in dem mögliche Flüssigkeitströpfchen zurückgehalten werden. Nach dem Reinigungsprozeß wird das Deponiegas beispielsweise in einen Gasvorwärmer und danach in Verbrennungsmotoren geleitet.

Beim Anfahren der Anlage oder bei Mangel an Absorptionsflüssigkeit im Absorber 1 wird mit Hilfe einer Pumpe frische Absorptionsflüssigkeit aus einem Reservetank in den Absorber 1 gefördert. Diese ist ein organisches, selektiv wirkendes Absorptionsmittel mit einem Siedepunkt von etwa 300°C, das fluorierte und chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Deponiegasstrom aufnimmt. Innerhalb des Absorbers 1 gelangt die Absorptionsflüssigkeit zuerst auf einen Flüssigkeitsverteiler. Damit bei der Flüssigkeitsaufgabe keine Tröpfchen entstehen, wird im Flüssigkeitsverteiler die Absorptionsflüssigkeit unterhalb des Flüssigkeitsspiegels aufgegeben.

Mit Hilfe von eingeschweißten Kapillarverteilerrohren erfolgt die gleichmäßige Benetzung der Füllkörperpackungen. Entgegengesetzt zur Gasführung fließt die Absorptionsflüssigkeit in Form eines Rieselfilms durch die Füllkörperpackungen. Die Schadstoffe werden hierbei absorbiert.

Am Boden des Absorbers 1 wird die beladene ab-

sorptionsflüssigkeit durch eine Leitung 7 zum Desorber 2 gedrückt. Zur Optimierung des Gesamtprozesses erfolgt zwischen der kalten beladenen und der heißen regenerierten unbeladenen Absorptionsflüssigkeit ein thermischer Energieaustausch.

Hierzu wird innerhalb eines Rekuperators 8 die in einer Leitung 9 vom Desorber 2 zum Absorber 1 zurückgeführte Absorptionsflüssigkeit durch die kalte beladene Absorptionsflüssigkeit in der Leitung 7 gekühlt. Bevor die regenerierte Absorptionsflüssigkeit in den Absorber 1 gelangt, erfolgt mit Hilfe eines Kaltwassersatzes (nicht dargestellt) und eines Wärmetauschers 10 die erforderliche Nachkühlung. Die regenerierte Absorptionsflüssigkeit steht dann wieder zur Schadstoffabsorption zur Verfügung.

Abhängig von der Schadstoffkonzentration im Deponiegas können unterschiedliche Berieselungsdichten gewählt werden.

Die beladene Absorptionsflüssigkeit wird aufgrund des im Absorber 1 herrschenden Druckes in den Desorber 2 gedrückt. Bevor die Absorptionsflüssigkeit in den Desorber 2 eingeleitet wird, durchströmt sie den Rekuperator 8, in dem sie durch Wärmerückgewinnung vorgewärmt wird, und einen Nacherhitzer 11, in dem sie auf ca. 85°C erwärmt wird. Dem Desorber 2 ist eingangsseitig ein Entgasungsreaktor unmittelbar vorgeschaltet, in dem die dampfförmige und flüssige Phase der schadstoffbeladenen Absorptionsflüssigkeit, die sich aufgrund der Druckentspannung ausbilden, getrennt werden. Die dampfförmige Phase wird kopfseitig, die flüssige Phase am Boden des Reaktors abgezogen und in den Desorber 2 geleitet.

Im Nacherhitzer 11 wird die Absorptionsflüssigkeit beispielsweise mit dem Kühlwasser der Gasverbrennungsmotoren erhitzt. Die Wassertemperatur liegt etwa bei 95°C. Aufgrund des relativ hohen Systemdrucks von ca. 4 bar erfolgt innerhalb des Nacherhitzers 11 keine Ausgasung. Nach einem nachfolgenden Entspannungsventil strömt die Absorptionsflüssigkeit in den Entgasungsreaktor. Der geringe Systemdruck bewirkt, daß sich die Siedetemperatur der Absorptionsflüssigkeit verschiebt, wodurch die geringe Temperatur von 85°C zur Regenerierung ausreicht.

Durch die Druckentspannung nimmt die Löslichkeit der Absorptionsflüssigkeit ab. Leichtflüchtige Gasbestandteile, die aus dem Gasstrom gelöst wurden, gasen teilweise im Entspannungsreaktor wieder aus.

Der Desorber 2 ist ähnlich aufgebaut wie der vorher beschriebene Absorber 1. Die Absorptionsflüssigkeit fließt aus dem Entspannungsreaktor auf den Flüssigkeitsverteiler des Desorbers 2. Auch hier wird die Absorptionsflüssigkeit innerhalb des Flüssigkeitsverteilers unterhalb des Flüssigkeitsspiegels eingeleitet. Eine für den Desorptionsprozeß ungünstige Tropfenbildung wird durch diese Maßnahme vermieden. Kapillarrohre, die in den Flüssigkeitsverteiler eingeschweißt sind, bewirken eine gleichmäßige Berieselung der Füllkörperpackungen. In Form eines Rieselfilmes fließt die zu regenerierende Absorptionsflüssigkeit durch die Packungen. Zur Verstärkung des Desorptionsprozesses wird ein Teilstrom der regenerierten Absorptionsflüssigkeit am Boden der Kolonne abgezogen und in einem Verdampfer 12 über die Siedetemperatur erwärmt.

Die dampfförmige Absorptionsflüssigkeit strömt im Gegenstrom zur Filmströmung durch die Metallpackung. Am Boden der Kolonne wird die regenerierte Absorptionsflüssigkeit mit Hilfe einer proportional geregelten Pumpe abgezogen und über den Rekuperator 8

und den Wärmetauscher 10 zum Absorber 1 geleitet.

Der im Verdampfer 12 zusätzlich erwärmte Teil der Absorptionsflüssigkeit durchströmt im dampfförmigen Zustand den gesamten Desorber 2. Am Kopf des Desorbers 2 läßt sich mit Hilfe eines Kondensators 13 die verdampfte Absorptionsflüssigkeit kondensieren. Der Rücklauf aus dem Kondensator 13 wird über eine Leitung 14 kopfseitig auf den Flüssigkeitsverteiler aufgegeben. Mögliche Verluste der Absorptionsflüssigkeit lassen sich durch diese Maßnahme minimieren.

Der Kondensator 13 wird mit dem Kaltwassersatz gekühlt. Der Verdampfer 12, der dem Desorber 2 nachgeschaltet ist, wird mit dem Motorkühlwasser (95°C) betrieben. Das erforderliche Temperaturniveau in diesen beiden Wärmetauschern kann zur Prozeßoptimierung variiert werden.

Für den Fall, daß das Deponiegas hochsiedende Schadstoffe wie Dioxine oder polychlorierte Biphenyle (PCB) enthält, die im Entgasungsreaktor oder Desorber 2 nicht aus der Absorptionsflüssigkeit ausgetrieben werden können, ist hinter dem Verdampfer 12 eine ventilsteuerte Abzweigung 15 vorgesehen, die in den unteren Bereich des Hydrierreaktors 4 mündet. Hierdurch kann erforderlichenfalls ein Teil der Absorptionsflüssigkeit aus dem Kreislauf ausgeschleust und durch neue Absorptionsflüssigkeit ersetzt werden, so daß die Konzentration der hochsiedenden Schadstoffe in der Absorptionsflüssigkeit nicht zu hoch wird.

Die ausgetriebenen Dämpfe und Gase sowie die verdampfte Absorptionsflüssigkeit strömen kopfseitig aus der Desorptionskolonne. Nachdem der größte Teil der dampfförmigen Absorptionsflüssigkeit im nachgeschalteten Kondensator 13 verflüssigt wurde, strömen die Restdämpfe in den Verdichter 3. Dieser erfüllt im wesentlichen zwei Aufgaben, nämlich Herstellung des erforderlichen Vakuums im Desorber 2 und Komprimierung der ausgetriebenen Gase und Dämpfe auf ein Druckniveau, welches größer ist als das in der Reingasleitung.

Die verdichteten Gase gelangen mit dem angefallenen Kondensat in die Zuleitung 16 des Hydrierreaktors 4.

In dem aus Hydrierreaktor 4 und Gaswäscher 5 bestehenden Anlagenteil erfolgt im ersten Verfahrensschritt die chemische Umwandlung der fluorierten und chlorierten Kohlenwasserstoffe in Salz- und Flußsäure. Im zweiten Verfahrensschritt werden beide Säuren in Wasser gelöst und anschließend neutralisiert, so daß sich die Fluor- und Chloratome in Form von gelösten Ionen aus dem Prozeß ausschleusen lassen.

Im Hydrierreaktor 4 werden die chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoffe durch zugeführte Wärme bei einer Temperatur von etwa 900°C thermisch aufgeschlossen. Die dabei frei werdenden Chlor- und Fluoratome reagieren mit zugeführtem Wasserstoff zu Salzsäure HCl und Flußsäure HF. Zur Verbesserung der Reaktion und zur Vermeidung von größeren Temperaturgradienten verfügt der Hydrierreaktor 4 über einen Katalysator, der mit Hilfe von zugeführtem Stickstoff oder mit Prozeßgas, z.B. Deponiegas, fluidisiert wird.

Bevor die gasförmigen Säuren und die restlichen Kohlenwasserstoffverbindungen dem Gaswäscher 5 zugeführt werden, erfolgt deren Abkühlung in einem Wärmetauscher 17 bis auf Raumtemperatur.

Innerhalb des Gaswäschers 5 wird das abgekühlte Gas im Gegenstrom zum Waschwasser geführt. Die Säuren lösen sich im zugeführten Wasser und werden unter Zugabe von Natronlauge NaOH ständig neutrali-

siert.

Abhängig von der Leitfähigkeit wird das mit Chlor- und Fluor-Ionen angereicherte Wasser chargenweise aus dem Prozeß ausgeschleust.

Die unschädlichen Restgase werden nach dem Austritt aus dem Gaswäscher 5 in einem Wärmetauscher 18 aufgeheizt und anschließend in die Reingasleitung 19 und von dort in eine Gasturbine bzw. in Gasmotoren geleitet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von mit Schadstoffen belasteten Gasen mittels einer die Schadstoffe absorbierenden, im Kreislauf geführten Absorptionsflüssigkeit, bei dem die Schadstoffe durch innigen Kontakt der Gase mit der Absorptionsflüssigkeit durch diese absorbiert und die Absorptionsflüssigkeit anschließend durch Abscheidung der Schadstoffe regeneriert und erneut zur Absorption der in den Gasen enthaltenen Schadstoffe verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen (desorbierten) Schadstoffe thermisch aufgeschlossen und hydriert und anschließend in einer Waschflüssigkeit absorbiert und neutralisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsflüssigkeit einen Siedepunkt von etwa 300°C besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsflüssigkeit eine organische Flüssigkeit ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schadstoffe fluorierte und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Gase brennbare Deponiegase sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der Schadstoffe aus der Absorptionsflüssigkeit durch Verdampfung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 80 bis 100°C erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die unschädlichen Reaktionsprodukte der Hydrierung den gereinigten Gasen wieder zugeführt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrierten Schadstoffe gasförmige Säuren enthalten, die durch eine Lauge neutralisiert werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeit Wasser verwendet wird, das als Neutralisierungsprodukte gelöste Halogensalze aufnimmt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der Schadstoffe aus der Absorptionsflüssigkeit durch Druckentspannung erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verstärkung der Abscheidung ein Teil der regenerierten Absorptionsflüssigkeit verdampft und im Gegenstrom zur Absorptionsflüssigkeit während der Abscheidung geführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der schadstoffbeladenen Absorptionsflüssigkeit aus dem

Kreislauf ausgeschleust und durch frische Absorptionsflüssigkeit ersetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedenen Schadstoffe vor dem thermischen Aufschließen verdichtet werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das thermische Aufschließen der Schadstoffe bei etwa 900°C erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß beim thermischen Aufschließen Halogenatome frei werden, die bei der Hydrierung Säuren bilden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung durch einen mit Stickstoff fluidisierten Katalysator gefördert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

